Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND CHEMISCHE ANALYSEN ZUR ELEKTROPHORETISCH AUFGETRAGENEN OPAKERSCHICHT

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
ULLI KONZMANN
aus Stuttgart

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0088

Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND CHEMISCHE ANALYSEN ZUR ELEKTROPHORETISCH AUFGETRAGENEN OPAKERSCHICHT

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
ULLI KONZMANN
aus Stuttgart

1986

Dekan: Professor Dr. W. Schulte
1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Weber
2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Körber

Druck: Zeeb-Druck, Tübingen 7 (Hagelloch)

Meinem Vater

zum

70. Geburtstag

gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung 9

A. Historischer Überblick und Zusammensetzung Dental - Keramischer Massen 9
B. Das Verfahren der elektrophoretischen Opakerbeschichtung in der Industrie 13
C. Vorstellung des Verfahrens für die Zahntechnik und Vorgehen beim elektrophoretischen Beschichten einer Brücke sowie bisherige wissenschaftliche Erkenntnisse 17

II. Ziel der Arbeit 25

III. Methodik 26

A. Versuchsdurchführung für das Erstellen einer kontinuierlichen Abscheidungsreihe 26
1. Probekörper und Abstandhalter 26
2. Vorgang der Beschichtung 29
B. Herstellung der Objektträger 35
1. Für das Lichtmikroskop 35
2. Für das Elektronenmikroskop und EDAX 35
C. Beschichtung der Kronen für den Schichtstärkenvergleich: Elektrophorese - Pinselauftrag 36
1. Elektrophoretische Beschichtung 36
2. Opakerbeschichtung nach der konventionellen Methode mit dem Pinsel 37
3. Grundbrand 38
4. Vorbereiten der Brücke für die Vermessung der Opakerschichtstärken 39

IV. Ergebnisse 40

A. Untersuchungsergebnisse der elektrophoretisch abgeschiedenen Opakerschicht 40
B. Untersuchungsergebnisse des Schichtstärkenvergleichs zwischen elektrophoretisch aufgetragenem Opaker und mit dem Pinsel aufgetragenem Opaker 48

V. Diskussion 54

A. Diskussion der Versuchsergebnisse 54
B. Abwägende Betrachtungen zum praktischen Einsatz der elektrophoretischen Opakerbeschichtung 59

VI. Zusammenfassung 62

A. Erkenntnisse aus den Versuchsergebnissen 62
B. Erkenntnisse zur praktischen Handhabung 63

VII. Literaturverzeichnis 65

VIII. Dank 67

IX. Lebenslauf 69

I. Einleitung

A. Historischer Überblick und Zusammensetzung Dental-Keramischer Massen

Seit Jahrtausenden beschäftigen sich Menschen mit der Verarbeitung von Keramik. Die Entstehung der Emailiertechniken bildete wahrscheinlich den interessantesten Fortschritt, der aus zahnärztlicher Sicht später so bedeutend wurde. Die zahnkeramischen Massen und die aus ihnen gefertigten Produkte zählen zu den zahnärztlichen Werkstoffen, die sich z.T. seit Jahrzehnten klinisch und materialtechnisch bewährt haben. Nicht zuletzt durch die Verwendung des keramischen Materials, das insbesondere in bezug auf Ästhetik, Hygiene, Gewebeverträglichkeit sowie auf Farb- und Formbeständigkeit nur schwer von anderen Werkstoffen zu übertreffen ist, konnte das hohe ästhetische Niveau moderner Prothetik des Einzelzahn -und Brückenersatzes erreicht werden (3). Außerdem ist es nicht unwesentlich, daß von einem mit Keramik bebranntem Zahnersatz (Kronen oder Brücken) bakterieller Belag einwandfrei entfernt werden kann (7).

Die Uranfänge der Keramik gehen bis auf einige tausend Jahre vor Christus zurück. 4000 v.Chr. wurde die Glasiertechnik, eine sumerische Erfindung, als ägyptische blaue Fayence berühmt. Das eigentliche Porzellan wurde etwa 700 n.Chr. von den Chinesen hergestellt. Vermutlich erst im 15. Jahrhundert kam das Porzellan durch die Portugiesen nach Europa.

Der 1709 erstmals geglückten Herstellung des weißen Porzellans durch den Apotheker J. F. Böttger und den Mathematiker und Physiker W. von Tschirnhaus folgte 1710 die Gründung der Porzellanmanufaktur Meißen.

Da bis zu dieser Zeit Zahnersatz fast ausschließlich aus Knochen, Elfenbein und Tierzähnen gefertigt wurde, die sich nach kurzer Tragezeit im Munde durch Speichel und Flüssigkeiten zersetzten und verfärbten - ganz abgesehen von den ästhetischen und funktionellen Mängeln - fand zu Beginn des 18. Jahrhunderts das neue keramische Material auch Interesse für die Herstellung von Zahnersatz. 1710 wurden einem Bericht von

Guillemeau zufolge künstliche Zähne aus einem Harz und gepulverter Koralle gefertigt. Auch Fauchard beschäftigte sich 1728 mit der Nachbildung von Zahnschmelz und versuchte, durch ein Email dem Zahnersatz eine bessere und haltbarere Farbe zu geben (3).

Der Erfinder der ersten Porzellanpaste, die für prothetische Arbeiten verwendet wurde, war der französische Apotheker Alexis Duchâteau. Wegen der unkontrollierten Brennschwindung saßen die Prothesen schlecht und A. Duchâteau suchte die Hilfe des Dentisten Dubois de Chemant, der nach seiner Emigration nach England - er wurde des Diebstahls der Erfindung Duchâteaus beschuldigt - die ersten Porzellangebisse bei der Porzellanfabrik Wedgwood 1702 brennen ließ (7). 1802 wurde der erste Stiftzahn mit Porzellankrone von Chemant angegeben.

Mühsam und lang war der Weg von der Herstellung einzelner Porzellanzähne durch den in Paris lebenden Italiener Guiseppe Angelo Fonzi (1808) über die Porzellanjacketkrone, die zum ersten Mal 1889 von Charles H. Land in Detroit patentiert wurde. Erst um 1850 schafften Claudius Ash in England und Samuel Stockton mit S.S. White in Amerika dem Porzellanzahn eine erfolgreiche kommerzielle Basis.

Erst viel später folgte die Fabrikation in Deutschland durch Gründungen der Zahnfabrik Wienand (De Trey) 1893, Hodds (Bad Nauheim) 1910, Hutschenreuther (Selb) 1921, Dr. Hildebrandt Zahnfabrik (Vita Säckingen) 1922.

Durch material- und verarbeitungstechnische Schwierigkeiten kam die von Parmely-Brown (1884) eingeführte Technik der Porzellanbrücken auf Platin-Iridium-Gerüst zunächst wieder in Vergessenheit, bildete aber durch die weitere Ausarbeitung durch Hildebrandt 1937 neue Erkenntnisse und Wege für die Aufbrennkeramik.

1962 wurde in den Vereinigten Staaten ein Patent für die Verwendung von Goldlegierungen für Porzellanbindungen von M. Weinstein, S. Katz und A.B. Weinstein angemeldet, das den universellen Einsatz von Metallkeramik erst ermöglichte (7).

Mit der Verwendung keramisch verblendeter Metallkronen und -brücken kam das Problem der Abdeckung der Metallflächen auf, um deren Durchscheinen zu verhindern. So muß bei der Verblendung eines Metallgerüstes mit keramischen Massen zunächst eine erste Beschichtung

mit einem sogenannten Opaker vorgenommen werden. Diese dafür notwendigen, gut deckenden und nur schwach lichtdurchlässigen Massen (Opaker) haben ihre hohe Deckkraft im allgemeinen durch die Verwendung von Metalloxiden erreicht, die zu einer diffusen Spiegelreflexion in den Opakermassen führen und somit einer Verminderung der Farbqualität durch das sonst durchscheinende Metallgerüst entgegenwirken.

Um den hohen Stellenwert der Opakermassen bei Zahnersatz aus Verblend - Metall - Keramik zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle in Kürze auf grundlegendes eingegangen werden. Die Dental-Keramischen Massen leiten sich zwar von Porzellanen ab, sind jedoch bezüglich ihrer Zusammensetzung deutlich von diesen zu unterscheiden. Der Feldspatanteil in der Dental-Keramik ist sehr hoch, dagegen ist der prozentuale Kaolinanteil (Porzellanerde), der bei den Porzellanen den höchsten Anteil ausmacht, recht gering. Zum Vergleich die gewichtsprozentualen Anteile der Hauptbestandteile von Dental-Keramik und Porzellan (6):

	Dental-Keramik	Porzellan
Feldspat	60 - 80 %	25 - 30 %
Quarz	15 - 25 %	20 - 25 %
Kaolin	0 - 5 %	50 - 70 %

Diese Dentalkeramik kann aufgrund ihres hohen Anteils an Quarz und Feldspat sowie ihres werkstofflichen Verhaltens eher zu den Gläsern gezählt werden.

Die Opaker - oder Grundmassen, als diejenige Schicht, die direkt auf die aufbrennfähige Metallegierung aufgetragen wird, müssen ganz bestimmte Anforderungen erfüllen:

1. Die Massen müssen eine Opazität, die durch Zugabe von Trübungsmitteln erreicht wird, aufweisen, damit das darunter liegende Metall nicht durchscheint und die Farbqualität der Verblendung mindert.

2. Die Opakermassen müssen eine gute Benetzung der Metalloberfläche und eine Haftung daran ermöglichen, um eine Verbindungsschicht

zwischen Metall und Keramik herzustellen. Die durch das Abstrahlen mit Aluminiumkorund (Al_2O_3) aufgerauhte Oberfläche erleichtert die Benetzung mit Grundmasse und hilft bei der mechanischen Retention .

3. Der Wärmeausdehnungskoeffizient muß geringfügig unter dem der Metallegierung liegen, um zu vermeiden, daß sich ungewünschte Zugspannungen beim Abkühlen in der Keramik entwickeln.

4. Die mineralogische Struktur der keramischen Masse muß während der aufeinanderfolgenden Brennvorgänge der metallkeramischen Krone beibehalten werden (3, 7).

Die hauptsächlichen Verfahrenstechniken, die sich durchgesetzt haben, um diese Opakermassen auf Metalle aufzubringen, sind erstens das konventionelle Auftragen mittels eines Pinsels oder Spatels und zweitens das Sprühverfahren. Eine dritte Technik, die sich aus dem großindustriellen Verfahren ableitet, wo sie zur Emaillierung großer Metallkörper eingesetzt wird (8, 9), findet versuchsweise auch in der Zahntechnik Verwendung; dabei wird die erste keramische Grundschicht (Opaker) elektrophoretisch aufgetragen.

B. Das Verfahren der elektrophoretischen Opakerbeschichtung in der Industrie

In der Industrie gibt es verschiedene Techniken, um Keramik (Email) auf eine metallische Unterlage aufzubringen, entweder als Schlicker durch Angießen, Tauchen und Spritzen, oder trocken durch Aufpudern (1).

Beim konventionellen Spritzauftrag werden die Schlickertröpfchen ausschließlich durch die mechanische Energie der Trägerluft zum Metall transportiert. Dafür sind hohe Drücke und große Luftmengen notwendig. Im Zuge der Automatisierung ist man zu neuen Verfahren übergegangen, bei denen die Emailteilchen durch ein elektrisches Feld abgeschieden werden. Die drei neuesten Verfahren sind der naß-elektrostatische Spritzauftrag, der elektrostatische Pulverauftrag und die elektrophoretische Beschichtung (8, 9).

Zu der mechanischen Energie des konventionellen Spritzauftrages kommt beim elektrostatischen Emailauftrag die Kraft des elektrischen Feldes hinzu, welche auf die Schlicker- bzw. Pulverteilchen wirkt. Diese Kraft ist von der Feldstärke und dem Ladungszustand der Teilchen abhängig ($F = E \times q$) (10). Beim naß-elektrostatischen Spritzauftrag werden die keramischen Teilchen in einer Flüssigkeit im elektrischen Feld fein versprüht. Es sind dafür noch verhältnismäßig hohe Drücke und große Luftmengen sowie eine hohe Gleichspannung von etwa 3000 V nötig.

Bei dem elektrostatischen Pulverauftrag wird das trockene Pulver infolge hoher Spitzenentladungen hoch ionisierter Luft langsam aus der Pistole herausgeblasen. Es bildet sich eine Wolke von staubförmig feinen Emailteilchen mit hoher Ladung, die sich auf dem Werkstück ablagert. Da sich die Teilchen im Gegensatz zum Spritzverfahren relativ langsam im elektrischen Feld bewegen, wirkt sich die Schwerkraft entsprechend stärker aus. Daher müssen die Emailteilchen bei diesem Verfahren besonders fein gemahlen sein (1).

Bei der elektrophoretischen Beschichtung, ein Verfahren, das ebenfalls für großindustrielle Zwecke entwickelt wurde, handelt es sich um ein Tauchverfahren, das in der Industrie besser unter der Bezeichnung Elek-

trotauchemaillierung (ETE) bekannt ist. Hierbei wandern keramische Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, in einem elektrischen Feld entlang den durch Gleichstrom erzeugten Feldlinien. Handelt es sich bei den Elektroden um zwei verschieden polig geladene, plattenförmige Elektroden, so kommt ein homogenes elektrisches Feld zustande, in welchem die Feldstärke überall den gleichen Betrag und die gleiche Richtung hat. Theoretisch ließe sich die Elektrophorese schon bei einer Gleichstromspannung von 5 V durchführen, doch liegen die Spannungen je nach Größe und Form der Werkstücke praktisch zwischen 50 V und 200 V bei Stromdichten von 3 - 6 A/dm^2 (10, 1).

Innerhalb eines Hohlkörpers gibt es kein elektrisches Feld, weil alle Ladungen auf der äußeren Oberfläche ihren Sitz haben. Im Inneren herrscht das Prinzip des Faraday'schen Käfigs. Die Suspension aus keramischen Partikeln in der Flüssigkeit wird als Schlicker bezeichnet. Das zu beschichtende Teil wird anodisch (plus) geschaltet in das Schlickerbad eingebracht. Die Gegenkathode wird im einfachsten Fall durch ein zweites gegenüberstehendes Blech gebildet.

Für die Wanderung dieser als klassischer Nichtleiter bekannten keramischen Substanzen im elektrischen Feld ist es notwendig, sie mit einer elektrischen Ladung zu beschicken. Die Aufladung der Emailteilchen erfolgt im wesentlichen durch die infolge der Brown'schen Molekularbewegung im Schlickerbad erzeugte Reibungselektrizität (siehe Abb. 1).

Nach der Coehn'schen Regel lädt sich bei Berührung fester Körper mit einer Flüssigkeit oder einem Gas der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstanten positiv, der mit der niedrigeren Dielektrizitätskonstanten negativ auf. Die Emailteilchen nehmen im Schlicker wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers die negative Ladung an. Die Emailteilchen wandern zusammen mit einer fest angelagerten Schicht aus Ionen und Flüssigkeitsmolekülen zur anodisch geschalteten Elektrode und lagern sich dort ab. In der bei der Abscheidung entstehenden keramischen Substanz (Bisquit) führt das positiv geladene Wasser, nach dem Prinzip der Elektroosmose, eine Gegenbewegung in Richtung zur Kathode aus, was zur Ausbildung eines sehr dichten und festen Bisquits mit geringem Restwassergehalt führt (10) (siehe Abb. 2).

Um eine Aufladung der Keramikteilchen und deren Wanderung im

elektrischen Feld sicherzustellen, muß die Schlickerleitfähigkeit, Schlickerviskosität und der ph - Wert des Schlickers bestimmte Werte haben. Die Schlickerleitfähigkeit liegt zwischen 3500 uS und 5000 uS (S = Siemens). Die Viskosität sollte nicht über 200 cp (centipoise) = 200 mPas (milli-Pascal-sekunden) liegen.

Abb. 1: Berührungsaufladung zwischen Keramikpartikeln (K) und Flüssigkeitsmolekülen (F).

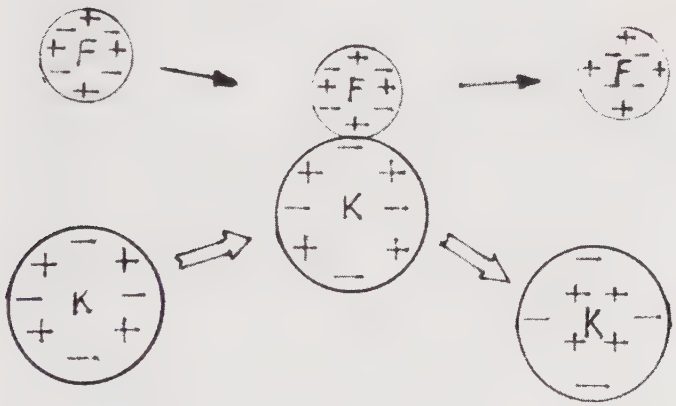
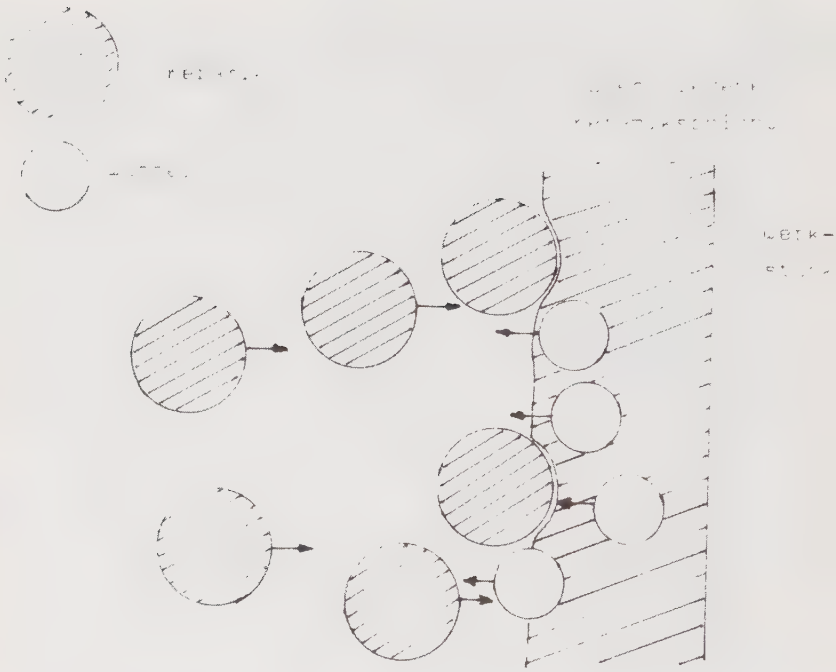


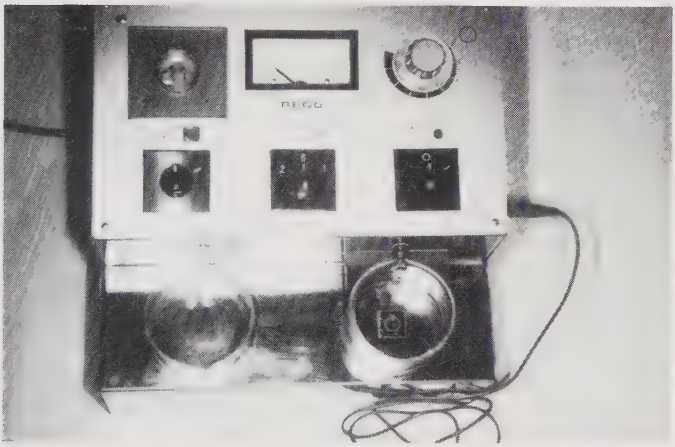
Abb. 2: Elektroosmose bei der Elektrophorese.



C. Vorstellung des Verfahrens für die Zahntechnik und Vorgehen beim elektrophoretischen Beschichten einer Brücke sowie bisherige wissenschaftliche Erkenntnisse

Um das großindustrielle Verfahren der elektrophoretischen Opakerbeschichtung für die Zahntechnik nutzbar zu machen, entwickelte die Firma BEGO - Bremer Goldschlägerei - ein Gerät mit der Bezeichnung ' Eltrophor '. Mit Hilfe dieses Gerätes ist es möglich, Opakermassen auf Kronen- und Brückenersatz elektrophoretisch aufzutragen.

Abb. 3: ' Eltrophor ' der Firma BEGO für die elektrophoretische Opakerbeschichtung:



Der vordere Teil ist für das Aufstellen der Glasbehälter:
Links: Becherglas für Aktivierungsflüssigkeit.
Rechts: Becherglas für Schlickerbad (Opakerflüssigkeit) zur Aufnahme der ringförmigen Kathode und Magnetrührer. Der hintere Teil trägt die Bedienungselemente (siehe Abb. 4).
Rechts befindet sich die Anschlußbuchse für das Anodenkabel mit einer Krokodilklemme.

Abb. 4: Bedienungselemente des ' Eltrophor ':

Obere Reihe zeigt von links nach rechts:

- Zeituhr für gewählte Beschichtungszeit
- Amperemeter zur Messung des Stromflusses während der Beschichtung
- stufenloser Drehschalter für Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers

Untere Reihe zeigt von links nach rechts:

- Netzschalter ein/aus
- Schalter für die Auslösung des Beschichtungsvorganges
- Schalter ein/aus für Magnetrührer
- Die Schalter sind jeweils mit Kontrollampen versehen.

Die Krone bzw. Brücke wird in herkömmlicher Weise für den Kermaikauftrag vorbereitet, d.h., mit einem Feinstrahlgriffel (Aluminiumkorund) abgestrahlt und von Fettrückständen gesäubert (Essigsäuremethylester). Nicht zu beschichtende Metallteile werden mit Isolierlack bedeckt. Kronen oder Brücken wirken wie ein Faraday'scher Käfig, sodaß sie im Innern nicht beschichtet werden und somit auch nicht isoliert werden müssen. Eine Ausnahme kann der Kronenrand durch seinen unregelmäßigen Verlauf einerseits und durch seine Stellung zur Kathode während des Beschichtungsvorganges andererseits bilden.

Abb. 5: Nicht zu beschichtende Metallteile werden mit Isolierlack bedeckt.

Abb. 6: Becherglas mit Ringelektrode und eingelegtem Magnetrührer für die Aufnahme der Opakerflüssigkeit.

Abb. 7: Bechergläser sind gefüllt:
Links mit Aktivierungsflüssigkeit, rechts mit Schlickerbad. Beide sind mit einem Glasdeckel abgedeckt, um Verunreinigungen, die den Erfolg der Beschichtung ausschließen würden, zu vermeiden.

Abb. 8: Der zu beschichtende Metallkörper wird vor dem Opakerauftrag für 20 Sekunden in das Aktivierungsbad getaucht. Danach muß das Objekt mit aqua destillata abgespült werden, um eine Kontamination des Schlickerbades (basischer ph - Wert) mit Aktivierungsflüssigkeit (saurer ph - Wert) zu vermeiden. Es ist darauf zu achten, daß im Innern der Kronen stehendes Wasser abfließen kann.

Abb. 9: Das Schlickerbad wird mit dem Magnetrührer umgerührt, um eine gleichmäßige Suspension zu erreichen, bevor das Brückenglied eingebracht wird. An die Arterienklemme, mit der die zu beschichtenden Teile gut zu halten sind, wird die Krokodilklemme des Anodenkabels angeschlossen. Kurz bevor man das Objekt in das Schlickerbad taucht, wird der Magnetrührer ausgeschaltet.

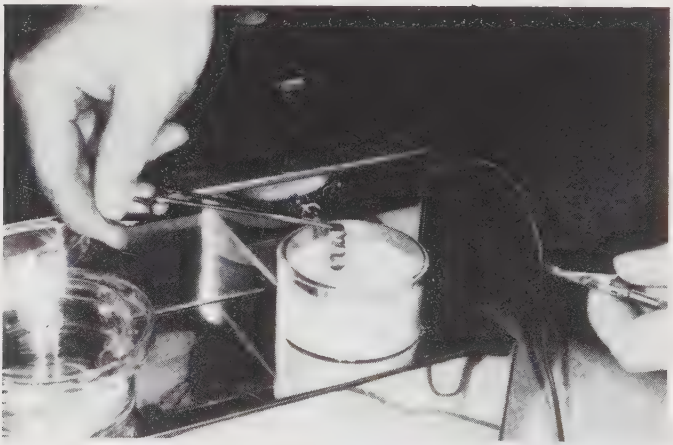
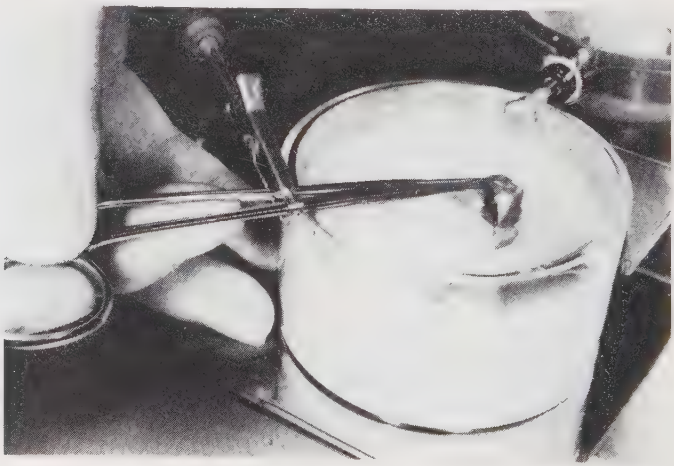


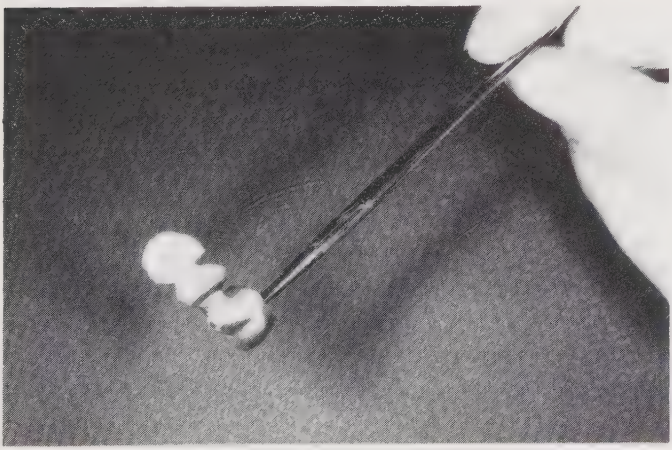
Abb 10: Die Brücke ist in das Schlickerbad eingebracht.



Während der Beschichtung, die 2 - 4 Sekunden dauert und mit Hilfe der Zeituhr eingestellt wird, ist das zu beschichtende Objekt etwa einen Zentimeter von der Ringelektrode entfernt. Der mittlere Schalter (siehe Abb.4) wird kurz nach rechts gedreht und sofort wieder losgelassen. Die Beschichtung beginnt, und das Amperemeter schlägt aus. Nach Ablauf der Beschichtungszeit schaltet der Stromfluß automatisch ab (Amperemeter geht zurück auf Null). Die Brücke kann herausgenommen und die Krokodilklemme abgenommen werden. In den Kronen stehende Grundmasseflüssigkeit wird über dem Opakerbad abgeschüttet.

Über einer Wasserwanne wird die Brücke vorsichtig mit einem schwachen Strahl aqua destillata aus der Spritzflasche abgespült, um nur locker haftende Opakermasse zu entfernen. Zurück bleibt die gut haftende Opakerschicht. Dies ist auch eine gute Kontrolle für die Funktionstüchtigkeit der Elektrophorese. Bei schlecht ausgeführter oder nicht funktionierender Beschichtung löst sich die aufgetragene Schicht beim Abspülen mit aqua destillata ganz ab. In diesem Falle muß der gesamte Vorgang der elektrophoretischen Beschichtung wiederholt werden.

Abb. 11: Die Brücke kann nun getrocknet und in der üblichen Weise gebrannt werden.



Untersuchungen über die Beschaffenheit der, nach diesem oben beschriebenen elektrophoretischen Verfahren, aufgetragenen dentalen Opakerschicht wurde zum ersten Mal in einer Veröffentlichung von H. Weber beschrieben (12). Auf Metallplättchen aus aufbrennbaren Edelmetall - und Ni - Cr -Legierungen wurde manuell und elektrophoretisch eine Opakerschicht aufgetragen. Auf Grund von Dichtemessungen und lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde festgestellt, daß die elektrophoretisch beschichteten Probekörper schwerer sind als diejenigen mit manuell aufgetragener Opakerschicht. Dies ist unter anderem bedingt durch eine dichtere Lagerung der Keramikpartikel und eine Reduktion der Blasenbildung an der Grenzschicht zwischen Metall und Keramik (10, 11). Weiterhin konnte mit Hilfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen eine deutliche Schichtung der Trübungsmittel, die eng aneinandergepackt dem Metall anliegen, festgestellt werden. So kommt den Trübungsbestandteilen in der Zusammensetzung der Opakermassen eine bedeutende Schlüsselposition bei der elektrophoretischen Beschichtung zu.

II. Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die elektrophoretisch abgeschiedene Opakerschicht mit Hilfe moderner elektronenanalytischer Verfahren im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung zu untersuchen, die mögliche Änderung der Zusammensetzung durch den Gebrauch in Abhängigkeit von der für die Praxis wichtigen Häufigkeit der Anwendung (bezogen auf eine Anzahl von Kronen) zu beschreiben.

Weiterhin sind die bei den Untersuchungen gewonnenen praktischen Erfahrungen im Rahmen eines Vergleichs mit einer konventionellen Beschichtungstechnik unter Berücksichtigung von Vor- und Nachteilen des elektrophoretischen Verfahrens wiederzugeben; hierzu sind lichtmikroskopische Untersuchungen an Querschliffen miteinzubeziehen.

III. Methodik

A. Versuchsdurchführung für das Erstellen einer kontinuierlichen Abscheidungsreihe

1. Probekörper und Abstandhalter

Die Opakermasse soll elektrophoretisch auf ein Nichtedelmetall abgeschieden werden und so wurde zunächst ein Probekörper aus Wiron 77 gefertigt. Um bei einem elektrophoretischen Beschichtungsvorgang möglichst viel abgeschiedene Opakermasse zu erhalten, damit kleinste Veränderungen in der Opakerschicht meßbar werden, sollte der Probekörper so groß wie möglich gewählt werden. Eine optimale Ausnutzung ergab sich durch eine ebenso ringförmige Gestaltung des Probekörpers, wie sie durch die Ringform der Kathode vorgegeben wurde.

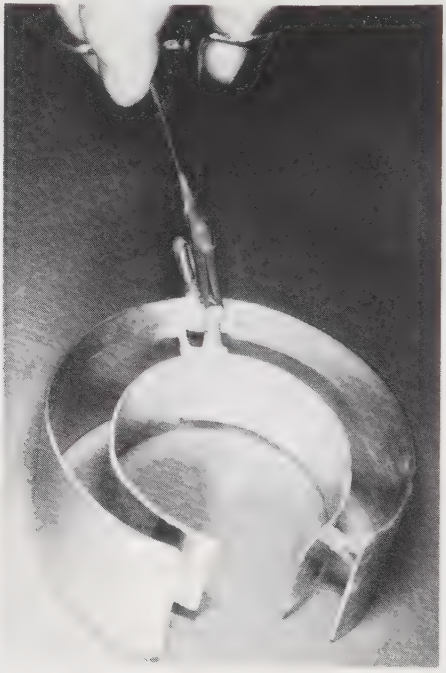
Die Firma BEGO empfiehlt bei der Beschichtung von Kronen und Brücken einen Abstand von einem Zentimeter zur Kathode einzuhalten, um ein optimales Ergebnis bei der Elekrophorese zu erhalten. Um die Distanz auch für den Probekörper an allen Stellen gegenüber der Kathode bei jedem Beschichtungsvorgang reproduzierbar zu machen, wurden spezielle Abstandhalter gefertigt. Diese einen Zentimeter langen Kunststoffstifte wurden mit Kunststoff in der Mitte und am Ende der Kathode so befestigt, daß der Probekörper bei der Beschichtung daran angelegt werden konnte (siehe Abb. 12).

Abb. 12: Kathode mit Abstandhalter und Becherglas.

Aus einer 0,5 mm starken Wachsplatte wurde ein 2 cm breiter Streifen in einer rechtwinkligen Form herausgeschnitten und so zurechtgebogen, daß sich die verkleinerte Form der Kathode in einer Distanz von einem Zentimeter ergab.

Das Wachsmodell wurde in der üblichen Weise eingebettet und mit einer Hochfrequenzschleuder in den Metallprobekörper aus Wiron 77 mit einer Masse von 9,7 g überführt. Ein 2 cm langes Stück Gußstift wurde am Probekörper belassen, erstens um ihn mit der Arterienklemme bei der Beschichtung fassen zu können, und zweitens diente dieses Gußstiftstück als Referenzpunkt für einen Kunststoffabstandhalter zur Kathode (siehe Abb. 13).

Abb. 13: Der gefertigte Probekörper liegt innerhalb der Kathode in einer gleichmäßigen Distanz von einem Zentimeter.



Das Metallstück wurde mit Aluminiumkorund (Al_2O_3) und einem Feinstrahlgriffel abgestrahlt sowie mit Essigsäuremethylester entfettet. Die Innenseite des Probekörpers und die beiden Enden, an denen sie den Abstandhaltern anliegen, wurden mit Isolierlack beschichtet, so daß eine zu beschichtende Fläche von 12 cm x 2 cm = 24 cm entstand.

Nimmt man bei einer dreigliedrigen, nur buccal verblendeten Brücke eine durchschnittlich zu verblendende Fläche von 150 mm^2 an, so entspricht ein elektrophoretischer Beschichtungsvorgang des Probekörpers dem Beschichten von 16 dreigliedrigen Brücken oder

dem Beschichten von 48 Einzelkronen bei einer durchschnittlich zu beschichtenden Fläche von 50 mm^2 pro Krone (siehe Tab. 2).

Als Schlickerbad für die Elektrophorese standen drei verschiedene Opakermassen zur Verfügung:

Paint-on	Vita
GUP	Biodent - De Trey
Vivodent	Ivoclar

Mit jedem Opaker wurde eine Versuchsreihe erstellt. Vor der Verwendung, d.h. bevor die Opakermassen in den Glasbehälter des ' Eltrophors ' eingebracht wurden, mußte man sie zunächst gründlich von Hand und dann mit einem Teflonstab und Magnetrührgerät kräftig durchrühren, um eine homogene Konsistenz zu erlangen. Nach längerer Lagerung sedimentieren die schweren Bestandteile am Boden ab und werden zu einer fast steinharten Masse.

2. Vorgang der Beschichtung

Der Metallprobekörper wurde für 20 Sekunden in das Aktivierungsbad gegeben und danach gründlich mit aqua destillata abgespült und mit einem Papiertuch getrocknet (siehe Abb.14).

Abb. 14: Metallprobekörper im Aktivierungsbad.

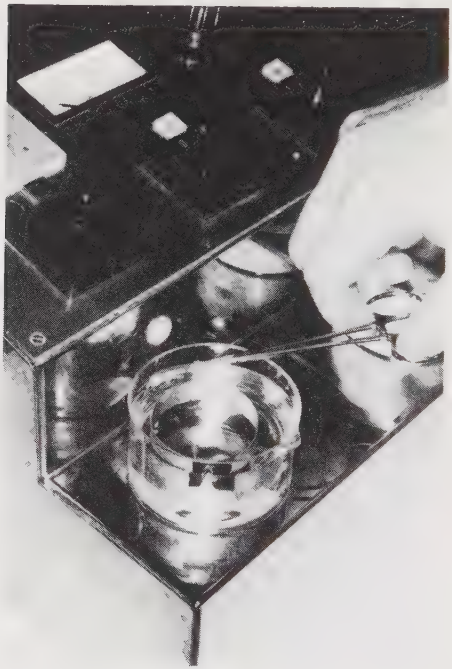


Abb. 15: Der Metallprobekörper wird mit aqua destillata abgespült.

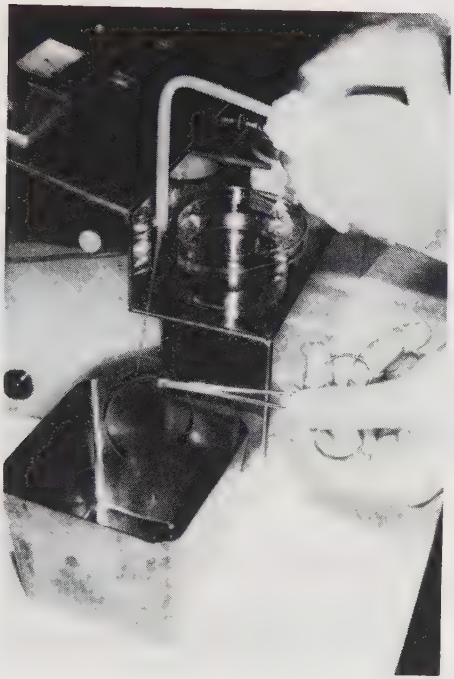
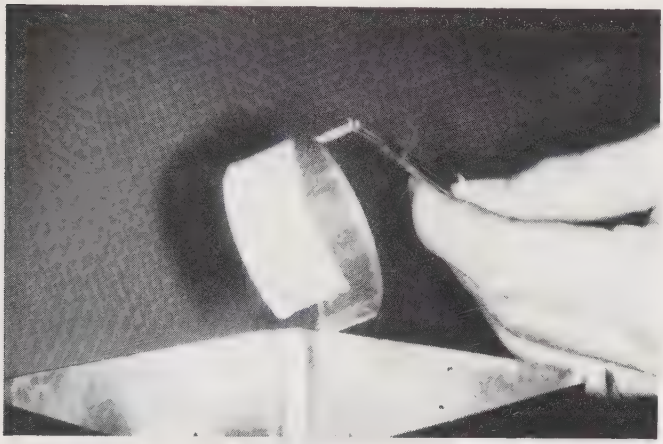


Abb. 16: Anschließend wird die Beschichtung im Schlickerbad durchgeführt, nachdem der Magnetrührer für die Zeitdauer der Beschichtung abgestellt wurde.

Bei Vivodent (Ivoclar) und Paint - On (Vita) genügten eine Beschichtungszeit von drei Sekunden, um eine gut deckende Opakerschicht zu erhalten. Bei der Biodent GUP Masse musste vier Sekunden lang beschichtet werden, um ein gleich gutes Ergebnis zu erreichen.

Nach Ablauf der Beschichtungszeit wurde das Objekt herausgenommen, der Magnetrührer sofort wieder in Betrieb gesetzt und die überschüssige Opakermasse konnte in das Schlickerbad abtropfen.

Abb. 17: Über einer separaten Wasserwanne wurde der beschichtete Probekörper vorsichtig mit aqua destillata abgespült. Die verbliebene Opakerschicht haftete fest am Metall an.



Um diese gut deckende und eigentlich brennfähige Opakerschicht für die Versuchsreihe zu sammeln, wurde das Objekt in ein mit aqua destillata angefülltes Becherglas im Ultraschallgerät gegeben. Unter der Wirkung des Ultraschalls löste sich die Opakerschicht in wenigen Sekunden von dem Metallgerüst ab und die nächste Beschichtung konnte mit demselben Metallprobekörper durchgeführt werden. Vor einer erneuten elektrophoretischen Beschichtung mußte der Probekörper wieder im Aktivierungsbad aktiviert werden.

Die abgeschieden Opakermassen von je fünf Beschichtungen wurden zu einer Probe zusammengefaßt, so daß sich nach 20 Beschichtungsvorgängen vier Proben ergaben. Vor Beginn der Versuchsreihe wurde noch eine Probe erstellt, die, als Nullwert bezeichnet, ungebrauchte Opakermasse, d.h. Masse, mit der noch keine Elektrophorese durchgeführt wurde, beinhaltet. Von allen drei Opakermassen wurden zwanzig elektrophoretische Abscheidungen gemacht und die Proben von je fünf Abscheidungen zusammengefaßt.

Tab. 1: Elektrophoretische Abscheidungen und entsprechende Proben bei den verschiedenen Opakermassen

Abscheidungen	Ivoclar Vivodent	Biodent GUP	Vita Paint-On
Vor Elektroph.	0I	0G	0P
1. - 5.	1I	1G	1P
6. - 10.	2I	2G	2P
11. - 15.	3I	3G	3P
16. - 20.	4I	4G	4P

Tab. 2: Elektrophoretische Beschichtungen des Probekörpers im Vergleich zu erreichbaren Beschichtungen von Kronen und Brücken mit durchschnittlich zu verblendenden Flächen

zu beschichtendes Objekt	Probekörper		Krone	3gliedrige Brücke
Fläche A (mm^2)	2400		50	150
	1. - 5.	≙	48. - 240.	16. - 80.
elektrophoret.	6. - 10.	≙	288. - 480.	96. - 160.
Abscheidungen	11. - 15.	≙	528. - 720.	176. - 240.
	16. - 20.	≙	768. - 960.	256. - 320.

B. Herstellung der Objektträger

1. Für das Lichtmikroskop

Für eine Auswertung mit dem Lichtmikroskop mußten die gewonnenen Proben stark mit Alkohol verdünnt werden, um eine dünne Schicht auf den Objektträger auftragen zu können. Von allen Proben der Abscheidungen der jeweiligen drei Opakermassen wurden Objektträger beschickt und anschließend im Exsikkator getrocknet.

2. Für das Elektronenmikroskop und EDAX

Für die Auswertung mit dem Elektronenmikroskop und dem EDAX (energy dispersing analysis x-ray) Verfahren wurden die Abscheidungsproben unverdünnt auf die Metall-Objektträger aufgebracht. Nach dem Trocknen im Exsikkator wurden sie mit Gold-Paladium bedampft. Hierfür wurden Proben von den Opakermassen vor der Elektrophorese, von der 1. - 5. Abscheidung und von der 16. - 20. Abscheidung genommen.

C. Beschichtung der Kronen für den Schichtstärkenvergleich: Elektrophorese-Pinselauftrag

Der Versuch sollte an einer dreigliedrigen Brücke aus Nichtedelmetall Wiron 77 vorgenommen werden (Zahn 4, 5 und 6). Eine Krone (4 er) soll elektrophoretisch beschichtet werden, während bei dem folgenden Zwischenglied (5 er) der Opaker mit dem Pinsel aufgetragen wird, so daß beide Opakerschichten in einem direkten Vergleich nebeneinander zu begutachten sind.

1. Elektrophoretische Beschichtung

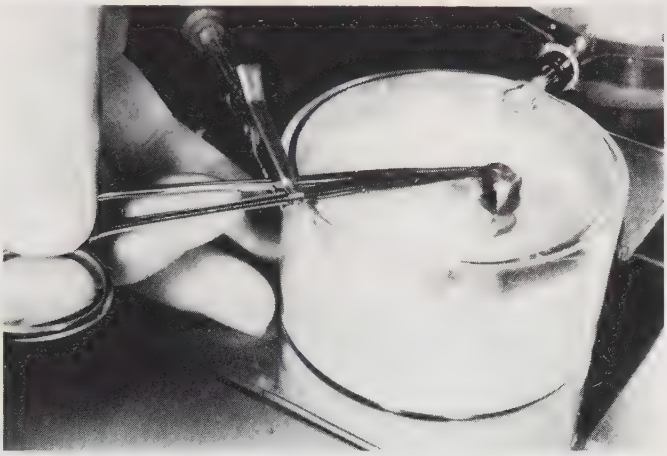
Der für die elektrophoretische Beschichtung vorgesehene Teil der Brücke wird für 20 Sekunden in das Aktivierungsbad gegeben (siehe Abb. 18)

Abb. 18: Brücke im Aktivierungsbad.

Die Brücke wird mit aqua destillata gründlich abgespült und in das

Schlickerbad (Biodent GUP) gegeben (siehe Abb. 19).

Abb. 19: Brücke im Schlickerbad.



Der Beschichtungsvorgang war nach 30 Sekunden beendet und nach vorsichtigem Abspülen mit aqua destillata konnte man eine gut haftende und deckende Opakerschicht erkennen.

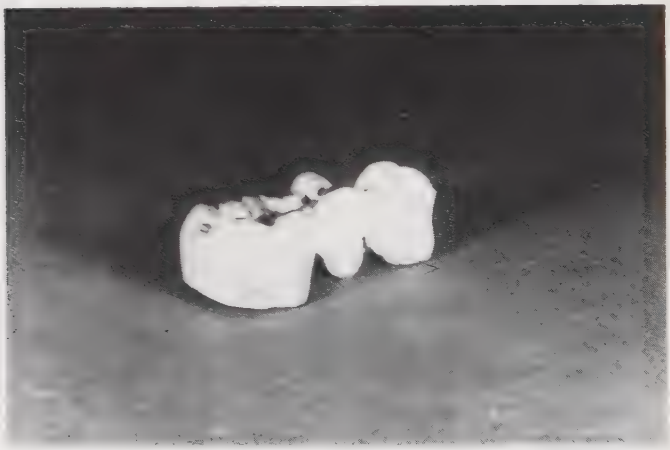
2. Opakerbeschichtung nach der konventionellen Methode mit dem Pinsel

Mit einem dünnen Pinsel wurde anschließend Opakermasse, wie sie üblicherweise für Grundbrände angemischt wird und Verwendung findet, auf das Zwischenglied aufgetragen.

3. Grundbrand

Nach dem Trocknen der Grundmassen wurde die Brücke unter Vakuum gebrannt. Beide verwendeten Opaker deckten das Metallgerüst nach einem Brand gut ab und waren von gleichmässiger Oberfläche ohne oberflächliche Poren oder Risse (siehe Abb. 20).

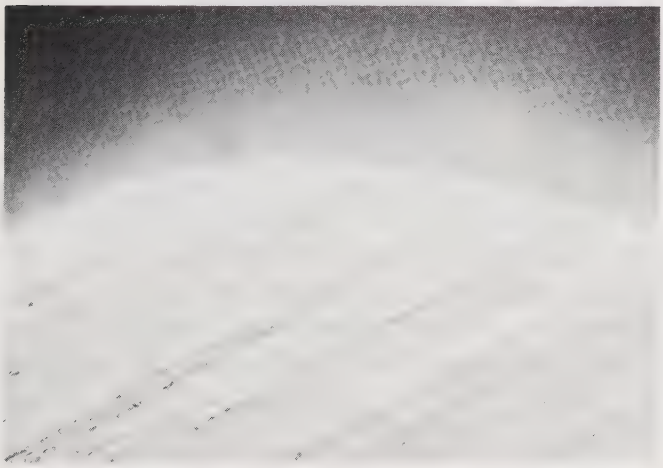
Abb. 20: Die gebrannte Brücke mit elektrophoretisch aufgetragener (4 er) und konventionell aufgetragener (5 er) Opakerschicht.



4. Vorbereiten der Brücke für die Vermessung der Opakerschichtstärken

Für eine Vermessung der Schichtstärken mußte das Metallgerüst und der Opakerauftrag in einer Ebene senkreckt zur Buccalfläche geschnitten werden. Da das Zersägen der Krone in occlusal-cervicaler Richtung unvermeidbare Sprünge in der keramischen Grundmasseschicht mit sich gebracht hätte, wurde die Brücke von occlusal mit feinem Schleifpapier plan geschliffen. Mit dem zuletzt verwendeten Schleifpapier der Körnung 400 ergab sich eine annehmbar glatte Oberfläche des Metalls, dessen Grenze zu der Opakerschicht auch unter dem Mikroskop gut sichtbar war (siehe Abb. 21). Bei diesem horizontalen Schliff ergab sich eine gute Betrachtung sowohl der buccalen, als auch der approximalen Bereiche der Kronen. Die Schichtstärken wurden unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe einer speziellen Meßoptik vermessen.

Abb. 21: Die Grenze des Metalls zur Opakerschicht ist unter dem Lichtmikroskop deutlich sichtbar.



IV. Ergebnisse

A. Untersuchungsergebnisse der elektrophoretisch abgeschiedenen Opakerschicht

Die lichtmikroskopischen Betrachtungen der abgeschiedenen Opakerproben gaben keine Aufschlüsse auf optisch erkennbare Partikelverteilungen innerhalb einer Probe, noch ließen sich Veränderungen in der Zusammensetzung der Proben von vor der Elektrophorese mit Proben der 1. oder 20. Abscheidung erkennen. Dies traf sowohl bei dem Opaker Vivodent (Ivoclar) als auch bei den Opakermassen GUP (Biodent) und Paint - On (Vita) zu.

Auch elektronenmikroskopische Betrachtungen ließen keine Erkenntnisse zu.

Erst mit Hilfe des energie-dispersiven Röntgenspektrometer Verfahrens (EDAX=energy dispersing analysis x-ray) konnten sowohl signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Opakermassen als auch deutliche Veränderungen der abgeschiedenen Opakermassen aufgezeigt werden. Für die Erstellung der Analysen wurden bei jeder zu untersuchenden Probe drei Meßpunkte gewählt:

1. Meßpunkt: Mittelpunkt der Probe
2. Meßpunkt: Halber Radius
3. Meßpunkt: In der Randzone

Die vorliegenden Elemente und deren rein qualitative Häufigkeit an jedem Meßpunkt der Opakerprobe konnten an den Diagrammen, die am Bildschirm des energie-dispersiven Röntgenspektrometers erstellt wurden, abgelesen werden. Diagramme, wie sie bei diesen Untersuchungen für jeden Meßpunkt entstanden, zeigen exemplarisch die Abbildungen 22 und 23.

Abb. 22: Diagramm der Analyse von Vivodent (Ivoclar) Opaker (Nullwert), mit dem energie-dispersiven Röntgenspektrometer erstellt. Meßpunkt war der Mittelpunkt der Probe. Für die anderen beiden Meßpunkte entstanden entsprechende Diagramme. Die Werte der 3 Meßpunkte ergeben die durchschnittliche Intensität der verschiedenen Elemente (siehe Tabelle 3).

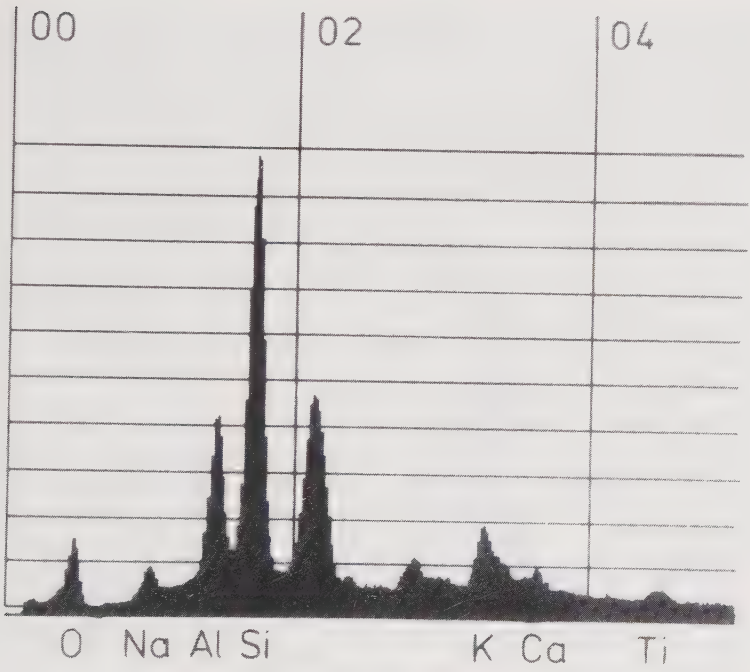
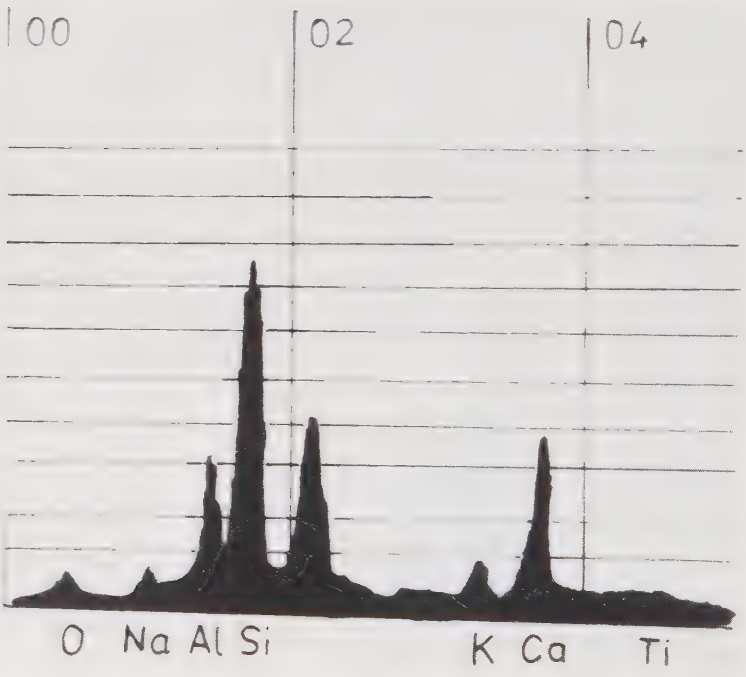


Abb. 23: Diagramm der Analyse von GUP (Biodent) Opaker (Nullwert), mit dem energie-dispersiven Röntgenspektrometer erstellt. Meßpunkt war der Mittelpunkt der Probe. Für die anderen beiden Meßpunkte entstanden entsprechende Diagramme. Die Werte der 3 Meßpunkte ergeben die durchschnittliche Intensität der verschiedenen Elemente (siehe Tabelle 3).



Die gewonnenen Werte der drei Meßpunkte ergaben einen durchschnittlichen Wert der Intensität der verschiedenen Elemente von jeder Opakerprobe. Tabelle 3 zeigt die aus den Diagrammen errechneten Mittelwerte der Elementintensität, wie sie sich während den Abscheidungsvorgängen veränderten. Die Intensitätswerte für Zinn (Sn) konnten erst bei einer stärkeren Vergrößerung abgelesen werden, da die Piks dafür sehr nahe an denen von Kalium (K), zwischen Kalium und Calcium (Ca), liegen.

Besonders auffällig sind die Veränderungen der Trübungsmittel Zinn (Sn) und Titan (Ti), die nach mehreren elektrophoretischen Abscheidungen in der abgeschiedenen Opakermasse auftraten. Dies läßt sich in den Säulendiagrammen der Abbildung 24 für Zinn und Abbildung 25 für Titan gut erkennen. Sehr deutlich wird die hohe Ausgangskonzentration von Titan bei dem Paint - On Opaker (Vita), für den das Trübungsmittel TiO_2 charakteristisch ist (2). Eine Verdreifachung der Titanmenge zeigt hier die größten Veränderungen innerhalb der Opakermassen vor der Elektrophorese und nach der 20. Abscheidung, während sich bei Vivodent Opaker (Ivoclar) sich das Titan-Trübungsmittel nur verdoppelt und bei GUP (Biodent) mit einer Drittel Zunahme fast keine Veränderung erfährt, wenn man die Meßungenauigkeit von $\pm$ 0,4 einbezieht.

Der Ausgangswert der Zinn-Trübungsmittelmenge ist dagegen bei Paint - On (Vita) mit 1,1 am geringsten und ändert sich auch im Laufe der Abscheidungen nicht wesentlich, während die Ausgangsintensität des Zinn sowohl bei Vivodent (Ivoclar) und GUP (Biodent) um das 2,5 fache höher liegt als bei Paint - On (Vita).

Bei Vivodent (Ivoclar) verdoppelt sich die Intensität von Zinn im Laufe der Abscheidungen, während bei GUP (Biodent) sich die Intensität von Zinn nur um ein Fünftel erhöht, d.h. auf Grund der Meßgenauigkeit fast gleich bleibt. Die Intensität von Zinn und Titan bleibt bei GUP (Biodent) von allen drei verwendeten Opakern am konstantesten.

Eine deutliche Intensitätszunahme beider Trübungsmittel (Zinn und Titan) ist allerdings in der elektrophoretisch abgeschiedenen Opakermasse gegenüber dem Nullwert (Opaker vor der Elektrophorese) vorhanden. Dies sind Bestätigungen dafür, daß sich erstens die Trübungsmittel, wie schon lichtmikroskopisch festgestellt wurde, dicht an der Metall-Opaker-

grenze ansiedeln (12) und zweitens die Trübungsmittel bei dem maschinellen Auftrag einen größeren Anteil haben (5).

Besonders auffällig waren bei dem Vivodent Opaker von Ivoclar die Veränderungen von Silizium (Si), dessen Häufigkeit sich bei der abgeschiedenen Schicht mehr als verdoppelte. Bei den anderen beiden Opakermassen blieb der Siliziumanteil in bezug auf die Nullsubstanz unverändert.

Bei der Paint - On (Vita) Opakermasse war eine deutliche Abnahme der Eisen (Fe) Intensität um ein Achtel in der abgeschiedenen Schicht gegenüber der recht hohen Intensität in der Nullsubstanz zu erkennen.

Tab. 3: Veränderungen der Elementintensität während den Abscheidungsvorgängen mittelwertig berechnet aus den Diagrammen des EDAX .

Objekt Nr.	Opaker	elektroph. Abscheidg.	I n t e n s i t ä t (+/- 0,4)			
			Sn	Ti	Si	Fe
	Ivoclar					
6049	Vivodent	vorher	2,8	1,8	2,5	-
6050	Vivodent	1. - 5.	4,6	3,3	5,3	-
6051	Vivodent	16. - 20.	5,0	4,0	6,2	-
	Biodent					
6052	GUP	vorher	2,8	1,5	-	-
6053	GUP	1. - 5.	2,7	1,8	-	-
6054	GUP	16. - 20.	3,3	1,8	-	-
	Vita					
6055	Paint-On	vorher	1,1	8,5	-	8,5
6056	Paint-On	1. - 5.	1,3	18,4	-	1,4
6057	Paint-On	16. - 20.	1,2	26,0	-	1,4

Abb. 24: Intensität von Sn und dessen Veränderung nach 5 bzw. 20 Abscheidungen.
Sehr deutlich wird die hohe Ausgangsintensität von Vivodent (Ivoclar) und GUP (Biodent). Bei Vivodent (Ivoclar) verdoppelt sich die Intensität in dem abgeschiedenen Opaker, während bei den anderen beiden Opakern die Sn-Intensität fast konstant bleibt.

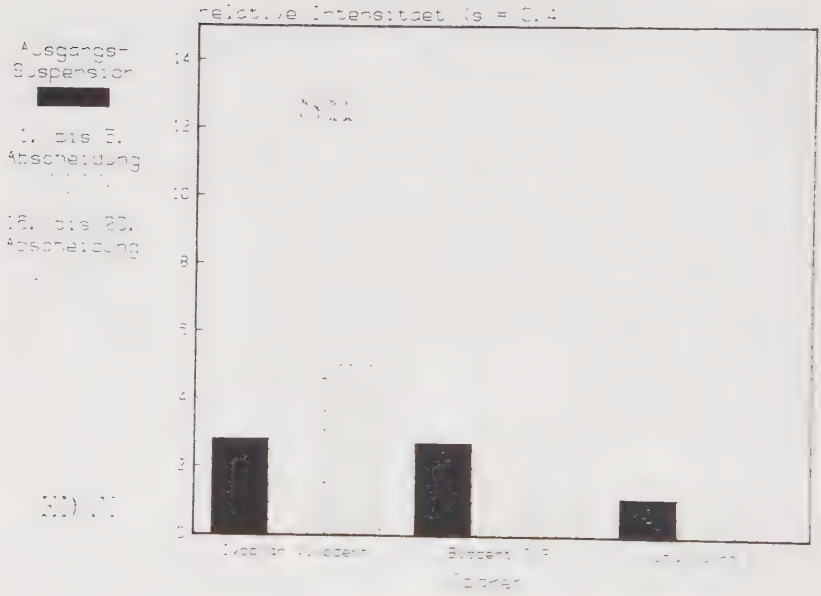
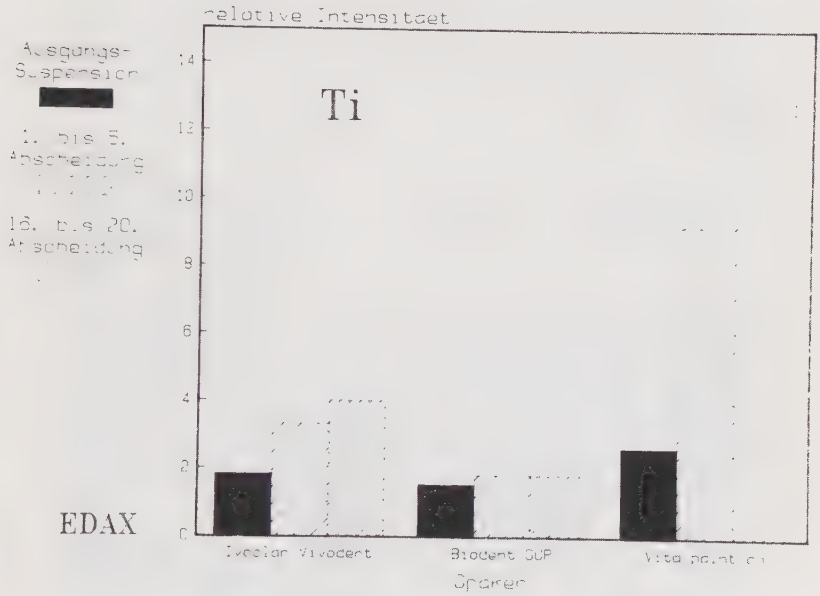


Abb. 25: Intensität von Ti und dessen Veränderung nach 5 bzw. 20 Abscheidungen.
Sehr deutlich wird die hohe Ausgangsintensität bei Paint On (Vita) und deren signifikante Steigerung um das Dreifache, während bei Vivodent (Ivoclar) nur eine Verdoppelung der Ti-Intensität stattfindet. Auch hier sind die Veränderungen bei GUP (Biodent) am geringsten.



B. Untersuchungsergebnisse des Schichtstärkenvergleichs zwischen elektrophoretisch aufgetragenem Opaker und mit dem Pinsel aufgetragenem Opaker

Schon mit bloßem Auge läßt sich nach dem Anschleifen der Brücke eine deutlich dünnere Opakerschicht bei der elektrophoretisch beschichteten Krone erkennen. Bei einer Betrachtung mit 100 facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop wird dies noch deutlicher (siehe Abb. 26 - 32).

Abb. 26: Gebrannte Brücke, occlusal angeschliffen und bei 15 facher Vergrößerung.
Links: Grundmasse mit Pinsel aufgetragen.
Rechts: Grundmasse elektrophoretisch aufgetragen.

Abbildungen 27 - 29 sind Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 26 im approximalen Bereich der Krone bei 100 facher Vergrößerung.

Abb. 27: Elektrophoretische Opakerschicht im Hellfeld.

Abb. 28: Elektrophoretische Opakerschicht im Dunkelfeld.

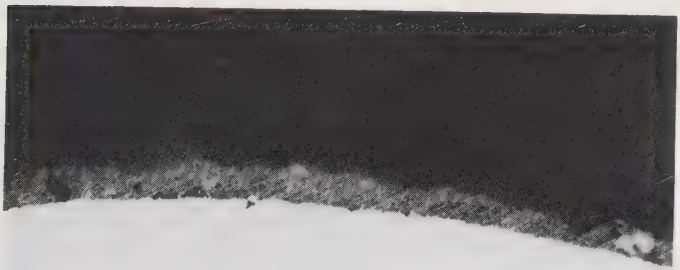
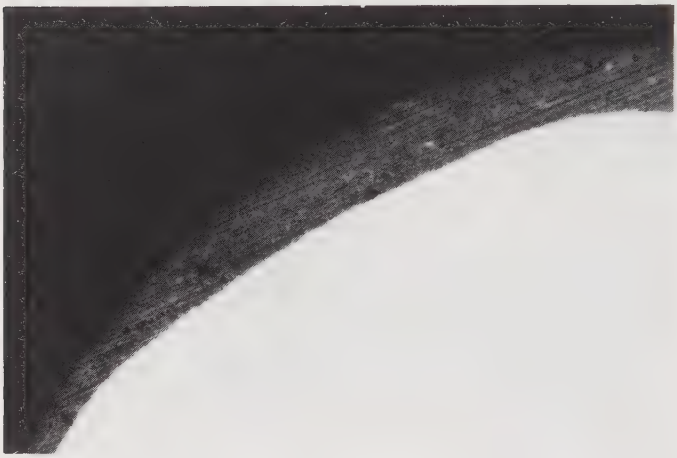


Abb. 29: Mit dem Pinsel aufgetragene Opakerschicht im Dunkelfeld.



Abbildungen 30 - 32 sind Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 26 in der Mitte der buccalen Fläche der Krone bei 100 facher Vergrößerung.

Abb. 30: Elektrophoretische Opakerschicht im Hellfeld.

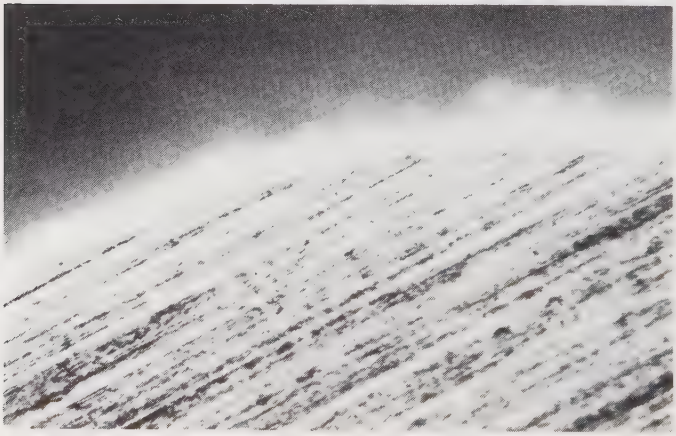


Abb. 31: Elektrophoretische Opakerschicht im Dunkelfeld.

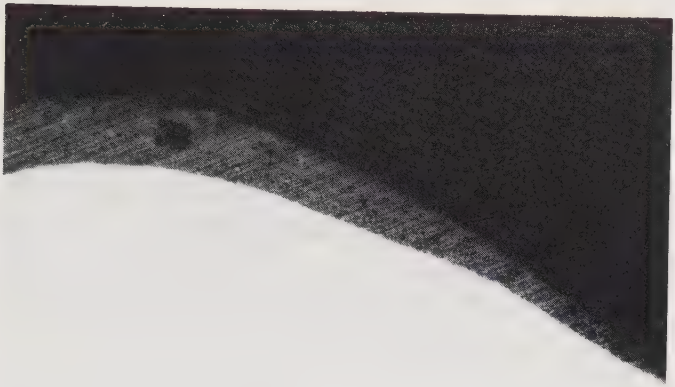
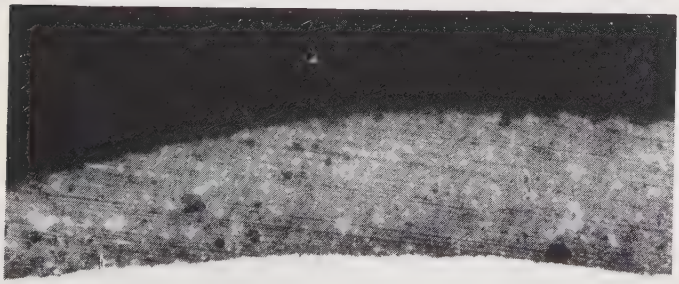


Abb. 32: Mit dem Pinsel aufgetragene Opakerschicht im Dunkelfeld.



Ein Vermessen der beiden Schichtstärken beweist, daß die elektrophoretisch aufgetragene Opakerschicht im Durchschnitt 2,7 mal dünner ist als die Opakerschicht, die nach der konventionellen Methode mit dem Pinsel aufgetragen wurde (siehe Tab. 4). Dies entspricht einer um 8/100 mm dünneren Opakerschicht, wobei zu bedenken ist, daß die mit dem Pinsel aufgetragene Opakerschicht mit durchschnittlich 0,13 mm sehr dünn ausfiel. In der Literatur werden durchschnittliche Opakerstärken von 0,2 mm angegeben (4).

Sehr deutlich wird auch die gleichmäßige Stärke der Opakerschicht, die an fünf verschiedenen Stellen gemessen, nur ein Unterschied von 6 um von der stärksten zur schwächsten Opakerschicht aufweist. Bei der mit dem Pinsel aufgetragenen Opakerschicht beträgt der Unterschied von der stärksten zur schwächsten Opakerschicht immerhin 140 um. Dies bedeutet eine Zunahme der Opakerschicht von der geringsten Stärke zu der größten Stärke um das 2,7 fache, während bei der elektrophoretisch aufgetragenen Opakerschicht die geringste Stärke zur größten meßbaren Stärke nur um das 1,1 fache zunimmt.

Tab. 4: Vergleich der Schichtstärke des Opakers bei elektrophoretischem Auftrag und Beschichtung mittels Pinsel jeweils nach dem Brand.
(Vermessung der Opakerschicht bei 100facher Vergrößerung - abgelesene Skalenteile am Lichtmikroskop mit Faktor 0,874 multiplizieren.)

E L E K T R O P H O R E S E

Messung	Skalenteile	um ± 2 um
1.	60	52
2.	60	52
3.	59	52
4.	53	46
5.	55	48
Ø der Schichtstärke		50 = 0,050 mm

B E S C H I C H T U N G M I T P I N S E L

Messung	Skalenteile	um ± 2 um
1.	255	223
2.	109	95
3.	165	144
4.	95	83
Ø der Schichtstärke		136 = 0,136 mm

V. Diskussion

A. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die opake Grundmasse entspricht im allgemeinen der Zusammensetzung, wie sie in Tabelle 5 ersichtlich ist (7).

Auffallend bei dem Vergleich der Zusammensetzung der Grundmasse und der Dentinmasse, die die opake Grundmasseschicht bedeckt, ist der relativ hohe Anteil an Titandioxid (TiO_2), Zinndioxid (SnO_2) und Zinkdioxid (ZnO_2) in der Grundmasse. Diese Bestandteile dienen als Trübungsmittel, um die Opazität der Grundmasse zu erhöhen.

Außerdem sind die Zinnatome, durch ihre Eigenschaft sehr polarisierbar zu sein, bei der Benetzung der Metalloberfläche durch die geschmolzene keramische Masse wichtig (3).

Trübungsmittel bestehen im allgemeinen aus einem Metalloxid, das zu einer sehr feinen Partikelgröße (kleiner als 5 um) gemahlen ist, um ein geflecktes Aussehen der Verblendung zu vermeiden. Geeignete Oxide für eine Trübung sind solche, deren Feldstärke der betreffenden Kationen in der Nähe derjenigen von Si^{4+} liegt und diese Kationen nicht anstelle von Si^{4+} in das Netzwerk eintreten. Deshalb sind Titandioxid (TiO_2), Zirkondioxid (ZrO_2), Zinndioxid (SnO_2), Antimonoxid (Sb_2O_5 bzw. Sb_2O_4) und Zerdioxid (CeO_2) gute und für gewöhnlich verwendete Oxide. Die Trübung wird dadurch hervorgerufen, daß das einfallende Licht infolge Brechung, Spiegelung oder Beugung an Grenzflächen an einem Medium anderer Lichtbrechung reflektiert oder seitlich abgelenkt wird (1). Das Verhältnis der Intensität dieser diffusen Streuung zur Intensität des auftreffenden Lichtes ist ein Maß für die Trübungsstärke (Remissionsvermögen). Damit die Partikel eine maximale Streukraft bzw. eine große Trübungsstärke bewirken, sollten sie einen Brechungsindex aufweisen, der sich von dem der Grundsubstanz wesentlich unterscheidet.

Weiterhin müssen die Teilchen, wie schon oben erklärt, eine bestimmte Größe haben und sich in einer flüssigen Silikatgrundsubstanz formen lassen. Die Lichtbrechungswerte der häufig verwendeten Trübungsmittel in der Dental - Keramik sind in Tabelle 6 erfaßt (1).

Tab. 5: Zusammensetzung von Opaker - und Dentinmasse

			GEWICHTSPROZENT Opaker	GEWICHTSPROZENT Dentin
Siliziumdioxid	SiO_2	Glasbildner	48,00 - 59,00	59,20 - 66,20
Aluminiumoxid	Al_2O_3		16,30 - 20,00	14,50 - 18,20
Pottasche	K_2O		8,40 - 10,30	9,50 - 12,30
Soda	Na_2O	Alkaliflußmittel	5,70 - 7,00	4,70 - 9,70
Kalziumoxid	CaO		1,20 - 1,45	0,40 - 2,10
Boroxid	B_2O_3	Flußmittel	1,20 - 1,45	-
Titanoxid	TiO_2		2,70 - 3,30	0,25 - 0,29
Zinndioxid	SnO_2		4,30 - 5,25	-
Zinkdioxid	ZnO_2	Trübungsmittel	1,20 - 1,50	-
Eisenoxid	Fe_2O_3		Spur	0,045 - 0,055
Fluor	F_2		Spur	0,20 - 0,50

Tab. 6: Lichtbrechungswerte von Dental - Keramik und Trübungsmitteln.

Substanz	mittlere Lichtbrechung	Unterschied gegen Lichtbr. Dental - Keramik
Dental - Keramik	1,52	-
ZrO_2	1,96	0,44
SnO_2	2,0	0,48
CeO_2	2,33	0,81
TiO_2 (Anatas)	2,52	1,0

Die Wichtigkeit der Trübungsmittel liegt jedoch nicht alleine in der Erhöhung der Opazität der Grundmasse, sondern auch in der Farbgebung der keramischen Massen, deren Zusatz zu einem delikaten Verfahren wird, besonders bei der Ermittlung der Tönungen (7). Die Ausführungen darüber würden hier zu weit führen.

Besonders bei dem elekrophoretischen Verfahren der Opakerbeschichtung scheint sich die Bedeutung der Trübungsmittel, wie sie schon von H. Weber (12) vermutet wurde, zu bestätigen. Die auf Metallplatten auf aufbrennbaren Edelmetall - und Ni - Cr - Legierungen manuell und elektrophoretisch aufgetragenen Opakerschichten wurden auf ihre Dichte vermessen und lichtmikroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die elektrophoretisch beschichteten Probekörper schwerer waren. Anhand von Aufschliffen einiger Probekörper konnte lichtmikroskopisch eine deutliche Schichtung des Opakers erkannt werden. Die Trübungsmittel lagen eng aneinandergepackt dem Metall an, zur Oberfläche hin schloß sich eine Schicht aus Feldspat und Quarz an. Die relativ höhere Dichte der Trübungsmittel (4,2 g/cm^3 - 6,4 g/cm^3) gegenüber der deutlich darunter liegenden mittleren Dichte von Opakermassen (1,48 g/cm^3 - 1,55 g/cm^3) war ein Grund für die größere Dichte der elektrophoretisch beschichteten Metallplättchen.

Das vermehrte Vorkommen der Trübungsmittel in der elektrophoretisch abgeschiedenen Opakerschicht ließ sich in dem Versuch, der dieser vorliegenden Arbeit zugrunde liegt, beweisen. Tabelle 3 zeigt eine deut-

liche Intensitätszunahme beider Trübungsmittel in den abgeschiedenen Opakerschichten gegenüber der Ausgangssubstanz.Die hohe Ausgangsintensität von Ti in dem Paint - On (Vita) Opaker könnte mit ein Grund für die kürzere Beschichtungszeit sein. Bei der Verwendung dieses Opakers war eine Beschichtungszeit von drei Sekunden ausreichend, um eine gut deckende Opakerschicht auf dem Probekörper zu erhalten, während bei der Beschichtung mit GUP (Biodent) Opaker vier Sekunden Beschichtungszeit notwendig waren, um ein vergleichbares Ergebnis zu erhalten. Die allerdings höhere Ausgangsintensität an Zinn Trübungsmittelbestandteilen im GUP (Biodent) Opaker scheint das Fehlen an Titan Trübungsmitteln nicht auszugleichen, auch wenn man davon ausgeht, daß sich Trübungen von zwei verschiedenen Trübungsmitteln verstärken, beziehungsweise aufstocken. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Lichtbrechungswerte der Trübungsmittel unter sich stark verschieden sind (1). Die höhere Lichtbrechung von TiO_2 (2,52) gegenüber von SnO_2 (2,0) (siehe Tab. 6) und die Partikelhäufigkeit scheint schneller zu einer besseren Opakerschicht zu führen. Bei Berechnungen aus spektralen Remissionsgrößen für Mindestschichtdicken von Keramik wurde festgestellt, daß bei Trübungen mit TiO_2 die geringste Schichtstärke benötigt wird, um eine deckende Schicht zu erhalten (durchgeführt bei sichtbarem Licht von 400 - 700 nm) (1).

Eine zunächst unlösbare Frage wirft die Tatsache auf, daß trotz der hohen Ti - Intensität der Opakerprobe Paint - On (Vita) der 16. - 20. Abscheidung die Beschichtung ab der 17. Abscheidung ungünstiger verlief und eine deutlich schlechtere Deckung zustande kam. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Opakermasse zu diesem Zeitpunkt unter Umständen durch elektrochemische Prozesse verändert oder verbraucht hat - hinsichtlich ihrer ursprünglichen Ausgangswerte(pH - Wert, Leitfähigkeit) und Zusammensetzung - vor allem, wenn man bedenkt, daß die 20. Abscheidung an dem hier verwendeten Probekörper der Beschichtung von etwa 960 Kronen entspricht (siehe Tab. 2). Bei den Opakern Vivodent (Ivoclar) und GUP (Biodent) war die elektrophoretische Beschichtung bis zur 20. Abscheidung in bezug auf die Abdeckung des Metalls nach visueller Beurteilung einwandfrei.

Die Vorteile der Anhäufung von Trübungsmittelbestandteilen in der

elektrophoretisch abgeschiedenen Opakerschicht liegen klar auf der Hand: Die Opakerschicht kann, um den Metalluntergrund abzudecken, dünner gestaltet werden, als mit der konventionellen Methode durch Auftragen mit einem Pinsel oder einem Spatel (siehe Abb. 26). Die elektrophoretisch aufgetragene Opakerschicht wird im Durchschnitt 2,7 mal dünner und der dadurch gewonnene Platz von 0,14 mm kommt der Dentinschicht zugute - setzt man eine mit dem Pinsel aufgetragene Opakerschicht von 0,2 mm, wie sie in der Literatur angegeben wird, voraus -. Die Möglichkeit, die Dentinschicht um nur wenige zehntels Millimeter verstärken zu können, bringt nicht unwesentliche Vorteile in der Ästhetik und der Stabilität der keramischen Verblendung; besonders im Halsbereich von Kronen - oder Brückenersatz, wo man oft gezwungen ist, auch aus präparationstechnischen Gründen, mit sehr geringen Stärken des Metalls und der Keramik auszukommen.

Die geringe Schichtstärke des Opakers dürfte nicht nur ein Verdienst der Trübungsmittelintensität sein, auch die geringe Porosität einer elektrophoretisch aufgetragenen Schicht ist daran maßgeblich beteiligt (11). In einer Versuchsreihe von H. Weber wurden Metallplättchen aus edelmetallfreier (Wiron S) und edelmetallhaltiger (Jelenko O) Aufbrennlegierung sowohl elektrophoretisch als auch manuell mit dem Pinsel beschichtet. Das Metall wurde mit Hilfe einer speziellen Ätztechnik entfernt, und so konnte die Opakerschicht, die direkt an das Metall angrenzt, mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Sowohl bei der edelmetallfreien, als auch bei der edelmetallhaltigen Aufbrennlegierung zeigten die vorher dem Metall zugewandten Opakerflächen keine Hohlraum - bzw. Blasenbildung. Bei den manuell aufgetragenen Opakerschichten fielen relativ starke Porositäten in den dem Metall zugewandten Opakerflächen auf. So ist die geringe Porosität der erzeugten Opakerschicht eine Erklärung für dessen geringe Schichtstärke (11). Die sehr dichte Lagerung der keramischen Bestandteile ist der kleinen Partikelgröße der Opakermassen wie auch dem Vorgang der Elektroosmose zuzuschreiben (10). Bei diesem Vorgang bewegen sich die Flüssigkeitsmoleküle nach dem Abscheiden der keramischen Substanz aus der Opakerschicht heraus, was einem starken Kondensieren bei manuell angerührtem und aufgetragenem Opaker entspricht (7), jedoch nicht so effektiv und so gut reproduzierbar sein kann, wie bei dem elektrophoretischen Verfahren.

B. Abwägende Betrachtungen zum praktischen Einsatz der elektrophoretischen Opakerbeschichtung

Anschließend sollen die Vor- und Nachteile der elektrophoretischen Opakerbeschichtung kurz dargelegt werden.

Als geringe, nachteilige Auswirkungen für die generelle Anwendung des elektrophoretischen Verfahrens ist die Tatsache einzustufen, daß nicht alle Kombinationen von Aufbrennlegierungen und Opakermassen verwendet werden können. Die zumindest in der BRD am häufigsten zur Anwendung kommenden Keramikmasen können jedoch verwendet werden und auch gebräuchliche und weit verbreitete edelmatellhaltige, besonders aber Nichtedelmetall Aufbrennlegierungen, können dafür Verwendung finden.

Für ein bequemes und rationelles Arbeiten mit dem 'Eltrophor'-Gerät wäre es von Vorteil, könnte man auf das umständliche Umfüllen des Schlickerbades aus dem Glasbehälter zurück in irgendwelche Aufbewahrungsfläschchen verzichten. Bei häufig zu wechselnden Opakerfarben ist dies zeitraubend und es wäre eine durchaus machbare Erleichterung, die verschiedenen Opaker in Gefäßen zu liefern, die so dimensioniert sind, daß die Ringelektrode darin eingebracht werden könnte. Die Gefäße müßten dann noch mit einem Schraubverschluß versehen sein, um sie für eine Aufbewahrung dicht abschließen zu können. Auch das Aufrühren des sich leider sehr schnell sedimentierenden und sich stark verfestigenden Schlikkers müßte in diesen Gefäßen vor der Beschichtung möglich sein.

Der größte Nachteil der elektrophoretischen Opakerbeschichtung dürfte sich besonders für diejenigen Keramiktechniker zeigen, die die Farbgebung für die keramische Verblendung ihres hochwertigen Kronen - oder Brückenersatzes schon in der Opakermasse beeinflussen wollen, indem sie vor dem Grundbrand mehrere verschiedenfarbige Opaker an verschiedenen Stellen der zu verblendenden Flächen auftragen. Dies ist mit dem elektrophoretischen Verfahren nicht möglich. Sieht man sich in den Keramikabteilungen der zahntechnischen Labors um, so ist die Methode der verschiedenfarbigen Opakerbeschichtung nur bei sehr wenigen bekannt und wird selten von Technikern beherrscht oder auf Grund des

größeren Zeitaufwandes nicht angewendet. Dies sollte nicht dahingehend falsch verstanden werden, daß nur hochwertige Keramik geschaffen werden kann, wenn die Farbgebung schon in den verschiedenfarbigen Opakermassen liegt. Einige bekannte Spitzenkräfte unter den Keramiktechnikern fertigen ästhetisch und funktionell hochwertigen Zahnersatz, ohne die Farbgebung der Opakerschicht überzubewerten. Der Grundmasse kommt hier in erster Linie die Aufgabe der Abdeckung und Haftung zu; die individuelle Farbgebung wird mit der Dentinmasse geschaffen.

Die Vorteile der elektrophoretischen Opakerbeschichtung sind bei weitem bedeutender als ihre Nachteile.

Die extrem dünne und gleichmäßige Opakerbeschichtung, begründet in der hohen Intensität der Trübungsmittelbestandteile und der verminderten Blasenbildung, kann durch die Anwendung dieser Technik erreicht werden; besonders in Zahnhalsbereichen kann dies zu entscheidenden Verbesserungen der Ästhetik führen.

In weiteren Untersuchungen müßte festgestellt werden, inwieweit sich die Reduzierung der Blasenbildung positiv auf die Verbundfestigkeit der Keramik an das Metall auswirken könnte, da eine größere Fläche für die Bindung zwischen Metall und Keramik zur Verfügung steht.

Die elektrophoretische Opakerbeschichtung ist, unabhängig von der Geschicklichkeit eines Technikers oder dessen Auswahl der angewendeten Technik des manuellen Auftragens, immer und für jede Größe des zu verblendenden Metallgerüstes reproduzierbar. Die Abdeckung des Metalls kann nach einer Opakerbeschichtung zufriedenstellend erreicht werden, während beim manuellen Auftrag oftmals auf grau durchscheinende Stellen Opaker nachgelegt werden muß, oder man sich von vorneherein für ein zweimaligs Auftragen des Opakers entscheidet, so daß auf jeden Fall zwei Grundbrände benötigt werden. Für die Qualtät und die Paßgenauigkeit des Metallgerüstes ist jeder vermeidbare Mehrbrand von Vorteil, ganz abgesehen von dem eingesparten Zeitaufwand.

Bei der elektrophoretischen Opakerbeschichtung ist die Kontrollmöglichkeit schon vor dem Brand gegeben. Das Abspülen mit aqua destillata des überflüssigen Schlickers ist eine Qualitätskontrolle der Beschichtung, sowohl was die Abdeckung des Metalls als auch die Bindung zum Gerüst anbelangt.

Die benötigte Zeit für eine elektrophoretische Beschichtung, gemessen an dem Zeitaufwand für einen manuellen Opakerauftrag, ist wesentlich geringer und für eine rationellere Arbeitsweise von großem Vorteil. Selbst bei zunehmender Anzahl der zu verblendenden Flächen wie zum Beispiel bei mehrgliedrigen Brücken, bleibt die Beschichtungszeit dieselbe, während beim manuellen Opakerauftrag die Arbeitszeit nahezu linear mit der Anzahl der zu verblendenden Glieder steigt. Lediglich für die Isolierung der nicht zu verblendenden Metallflächen wird ein geringer Mehraufwand an Zeit benötigt. Die Beschichtungszeit selbst ist nicht länger als bei einer einzelnen Krone, so daß sich das elektrophoretische Verfahren besonders bei umfangreichen Metall - Keramik - Restaurationen lohnt.

Die nicht zu unterschätzenden Vorteile der elektrophoretischen Opakerbeschichtung machen sie zu einer Methode, die es durchaus wert wäre, sich in der alltäglichen Technik der Herstellung von Zahnersatz aus Metall - Keramik durchzusetzen.

VI. Zusammenfassung

A. Erkenntnisse aus den Untersuchungsergebnissen

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die dentale Opakerschicht, aufgebracht mittels eines elektrophoretischen Beschichtungsverfahrens, als diejenige keramische Schicht, die bei metallkeramischen Konstruktionen direkt auf das Metall aufgebracht wird und somit spezifische Anforderungen zu erfüllen hat, zu untersuchen. Die Untersuchungen werden an drei Opakermassen verschiedener Hersteller vorgenommen: Paint - On (Vita), Vivodent (Ivoclar), GUP (Biodent-De Trey). Auf einen Probekörper aus Nichtedelmetall (Wiron 77) werden diese drei Opakermassen mit dem ' Eltrophor '- Gerät der Firma BEGO elektrophoretisch aufgetragen. Auf Grund von speziell konstruierten Abstandhaltern, die eine gleichmäßige Distanz von einem Zentimeter zwischen Kathode und Probekörper gewährleisten, werden für alle Beschichtungsvorgänge dieselben reproduzierbaren Bedingungen geschaffen. Die auf dem Probekörper abgeschiedenen Massen werden, in Gruppen zusammengefaßt, im Ultraschallbad wieder abgelöst. Ein Beschichtungsvorgang, mit dem Probekörper durchgeführt, entspricht 48 beschichteten Einzelkronen bzw. 16 dreigliedrigen Brücken bei durchschnittlicher Größe der zu verblendeten Keramikflächen. Die Proben der abgeschiedenen Opakermassen wurden mit Hilfe des energie - dispersiven Röntgenspektrometers (EDAX) analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Trübungsmittel, insbesondere TiO_2 bei Paint - On (Vita) und Vivodent (Ivoclar) Opakermassen sowie SnO_2 bei Vivodent (Ivoclar) bei der elektrophoretischen Beschichtung von großer Bedeutung sind. Dies sind Bestätigungen dafür, daß sich die Trübungsmittelbestandteile erstens direkt an der Metall - Opakergrenze ansiedeln und zweitens bei dem elektrophoretischen Verfahren in der abgeschiedenen Schicht einen großen Anteil haben. Weiterhin war auffällig, daß bei den abgeschiedenen keramischen Massen im Verhältnis zum Ausgangsmaterial bei dem Vivodent (Ivoclar) Opaker der Si- Anteil deutlich ansteigt und bei dem Paint - On (Vita) Opaker der Fe - Anteil stark abnimmt. Der GUP (Biodent) Opaker läßt keine signifikante

Veränderungen zwischen Ausgangsmaterial und abgeschiedener Masse erkennen.

In einem weiteren Versuchtsteil über den Vergleich von Schichtstärken einer elektrophoretisch abgeschiedenen Opakerschicht zu einer mit dem Pinsel aufgetragenen Opakerschicht läßt sich anhand von Querschliffen an gebrannten Kronen lichtmikroskopisch erkennen, daß die elektrophoretische Opakerschicht etwa 2,5 mal dünner ist als die mit dem Pinsel aufgetragene Opakerschicht. Auch ist die elektrophoretisch aufgetragene Schicht bis auf 6 Mikrometer gleichmäßig dick, während die mit dem Pinsel aufgetragene Schicht Schwankungen um mehr als 100 Prozent aufweist.

B. Erkenntnisse zur praktischen Handhabung

Die Ausgangsmenge von 150 ml Opakermasse reicht bei den Materialien Vivodent (Ivoclar) und GUP (Biodent) für 960 Kronen aus; bei dem Paint - On (Vita) Opaker nur für ca. 800 Kronen. Geringfügige Veränderungen an den Gefäßen für die verschiedenen Opakerfarben, abgestimmt auf die Anwendung am ' Eltrophor '- Gerät, würde ein bequemes und rationelles Arbeiten mit diesem Gerät ermöglichen und unter Umständen für eine weitere Verbreitung in zahntechnischen Labors sorgen, denn die Vorteile einer elektrophoretisch aufgetragenen Opakerschicht sind bedeutend. Die extrem dünne und gleichmäßige Schicht ist, unabhängig von der Geschicklichkeit des Technikers, immer reproduzierbar und vor dem Brand kontrollierbar. Fehler bei der Beschichtung werden visuell beim Abspülen des Schlickers mit aqua destillata deutlich, und der Beschichtungsvorgang kann nochmals wiederholt werden, ohne das Werkstück zu brennen. Auch ist mittels dieses Verfahrens eine gute Abdeckung des Metallgerüstes schon nach einer Opakerbeschichtung möglich, so daß nur ein Grundbrand notwendig ist.

VII. Literaturverzeichnis

1. DIETZEL, A.H. (1984) Emaillierung, wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technik. Springer, Berlin, Heidelberg, New York

2. EICHNER, K. (1977) Bindung von keramischen Massen. Dental Labor 25, (1641)

3. EICHNER, K. (1979) Metallkeramik in der zahnärztlichen Prothetik. Hanser, München, Wien

4. EICHNER, K. (1981) Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2. Hüthig, Heidelberg

5. HANDBOOK (1973) of chemistry and physics. The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio 53. rd. Ed. 1972 - 1973

6. MARXKORS-MEINERS (1982) Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Hanser, München, Wien

7. MC LEAN, J.W. (1978) Wissenschaft und Kunst der Dentalkeramik, Monographie 1 - 4. Quintessenz, Berlin, Chicago, Rio de Janeiro, Tokio

8. MIELE & CIE. (1972) Verfahren zum Beschichten von Stahlteilen mit Email. Offenlegungsschrift 2103368

9. MIELE & CIE. (1974) Verfahren zum elektrophoretischen Beschichten mit Email. Offenlegungsschrift 2238236

10. SALGE, H. (1977) Emailauftrag im elektrischen Feld. Mitteilungen des Vereins deutscher Emailfachleute 25

11. WEBER, H. (1979) Ein neues elektrophoretisches Verfahren zur Beschichtung von Kronen und Brücken mit Opaker. Dtsch. Zahnärztl. Z. 34 (421 - 426)

12. WEBER, H. (1980) Untersuchungen zur elektrophoretisch aufgetragenen Opakerschicht. Dtsch. Zahnärztl. Z.35 (407 - 409)

13. WEBER, H. (1980) Die elektrophoretische Opakerbeschichtung. Dentallabor 28 (1991 - 1994)

VIII. Dank

Herrn Prof. Dr. H. Weber sei Dank für die freundliche Überlassung des aktuellen Themas sowie für die aufgeschlossene Bereitschaft, Fragen hilfreich zu beantworten.

Des weiteren gilt mein Dank Herrn Dipl. Ing. J. Geis - Gerstorfer für die hilfreiche Unterstützung bei den Versuchsdurchführungen und der Erstellung der elektronenmikroskopischen Analysen.

Herrn Prof. Dr. Chr. Hemleben und seinen Mitarbeitern vom Institut für Geologie sei Dank für die Überlassung der elektronenmikroskopischen Geräte sowie für die Unterstützung bei der Erstellung der Analysen.

Weiterhin sei der Firma BEGO, insbesondere Herrn Droste, für die Bereitstellung des ' Eltrophors ' und der Opakermassen gedankt.

IX. Lebenslauf

Am 5. Dezember 1953 wurde ich, Ulli Konzmann, als Sohn und zweites Kind des Prokuristen Gerhard Konzmann und seiner Ehefrau Hilde, geb. Heck, in Stuttgart geboren.

Nach Absolvierung der Volksschule in Schorndorf besuchte ich das Max -Planck - Gymnasium in Schorndorf, an dem ich 1974 das Abitur ablegte.

Anschließend an die zweijährige Bundeswehrzeit begann ich eine Ausbildung zum Zahntechniker, die ich im März 1980 erfolgreich abschloß.

Zum Wintersemster 1980/81 nahm ich das Studium der Zahnmedizin in Münster/Westfalen auf. Dort legte ich im April 1983 die zahnärztliche Vorprüfung ab. Anschließend wechselte ich zum ersten klinischen Semester nach Tübingen.

Seit April 1984 bin ich mit der Lehrerin Gabriele, geb. Kille, verheiratet und in Tübingen wohnhaft.

Am 5.Juni 1986 absolvierte ich in Tübingen das zahnärztliche Staatsexamen.